\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the constituent for neutron shield manufacture which fitted storage of spent reactor fuel and the cask for conveyance especially about the constituent for neutron shields.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Although various kinds of nuclear installation, for example, a nuclear reactor, a nuclear fuel reprocessing plant, etc. are built with development of the nuclear power industry in recent years in every place, The quantity of the radiation which a human body receives is reduced as much as possible, and it must be made for neither a structural material nor apparatus material to be damaged with radiation in the nuclear installation of these various kinds. Namely, the neutron generated from a nuclear fuel or spent nuclear fuel, such as various kinds of nuclear installation, If it is energy-rich, it has strong penetrating power and it collides with other substances, since a gamma ray will be generated, and it will do a serious obstacle for a human body and various materials, such as nuclear installation, will be damaged, development of the neutron shield which can cover this neutron and gamma ray safely certainly is performed. [0003]

Although concrete was conventionally used as a neutron shield, this concrete needed thickness considerable as a shield wall, like a nuclear ship, it is an unsuitable neutron shield and a weight saving of the neutron shield was desired in the nuclear installation which has restriction in weight and capacity.

[0004]

Here, by colliding with the hydrogen element of the almost same mass, energy is absorbed

and the fast neutron of the neutrons is slowed down effectively. Therefore, highly [hydrogen density], a substance with high hydrogen content is effective in cover of a fast neutron, for example, water, paraffin, polyethylene, etc. can be used as a neutron shield. Although fluids, such as this water, are lightweight compared with concrete, since it is a fluid, handling is limited and the neutron cover ability of the construction material of the container itself which stores fluids, such as this water, poses a problem further.

[0005]

Then, about cover of a neutron, [in which the effect as slowing-down-of-neutron material is large since a light weight and hydrogen content are high] What blended a little boron compounds with resin, such as thermosetting resin, such as polyolefin system thermoplastics, such as paraffin and polyethylene, and unsaturated polyester resin, and an epoxy resin, as a neutron shielding material is used. On the other hand, about cover of a gamma ray, the structure with shape which covers the outside of a neutron shield main part for gamma ray cover is arranged and covered.

[0006]

Even when a fire arises, development of the neutron shield which can maintain the above neutron cover ability to some extent should also be performed. About this, the neutron shield which contains a lot of aluminum hydroxide powder, magnesium hydroxide powder as a fire refractory material, etc. is proposed (JP,2001-108787,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, in cover of a neutron, the neutron shield which can cover a neutron more safely certainly is called for. The neutron shield which consists of resin etc. which are mainly used now in cover of a gamma ray on the other hand, Specific gravity was as small as 0.9-1.2, it did not need to be suitable for covering the gamma ray generated when covering a high-speed neutron, and the structure for gamma ray cover which used material with large specific gravity for the outside of the neutron shield main part needs to be arranged. For this reason, even if the performance of a neutron shield improves, the feature of a neutron shield cannot be harnessed because of the thickness of the structure for gamma ray cover arranged outside, and weight, but improvement in the gamma ray cover ability of the neutron shield itself is expected.

[8000]

In refractoriness, the dehydration fever decomposition temperature of aluminium hydroxide is 245 \*\* - 320 \*\*, and it is thought that magnesium hydroxide powder is more suitable as a fire refractory material to this since the dehydration fever decomposition temperature of magnesium hydroxide is 340 \*\* - 390 \*\*. However, when magnesium hydroxide powder was used, the viscosity of the constituent rose, the air bubbles involved in the inside of the problem

that great time and labor are applied to kneading and restoration, and resin remained, and there was a problem that there was a possibility of reducing neutron cover ability. Therefore, there is also no example in which there is no example in which magnesium hydroxide powder was actually used for casks, and the particle diameter of magnesium hydroxide powder was also examined.

[0009]

Then, this invention was made in view of the above-mentioned problem, and covers a neutron and a gamma ray effectively, and it aims at providing the constituent for neutron shields excellent in refractoriness. Also let it be the purpose to provide the good constituent for neutron shields of workability.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

When this invention persons start development of a constituent for neutron shields for aforementioned problem solution, gamma ray cover ability and their neutron cover ability improve by mixing an increased density agent to an epoxy resin etc., By using magnesium hydroxide powder of detailed particle diameter, it finds out that heat resistance and neutron cover ability improve and that neutron cover ability of a constituent for neutron shields improves by blending carbon powder further, and came to complete this invention. [0011]

That is, this invention is as follows.

[1]A constituent for neutron shields containing an epoxy resin, a fire refractory material, and an increased density agent.

[2]A constituent for neutron shields containing a hydrogenation epoxy resin, magnesium hydroxide powder, and an increased density agent.

[3]A constituent for neutron shields containing magnesium hydroxide powder which has the particle diameter of 1.5-15 micrometers.

[4]A constituent for neutron shields containing a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, magnesium hydroxide powder which has the particle diameter of 1.5-5 micrometers, and an increased density agent.

[5]The above containing carbon powder [1]-A constituent for neutron shields of any one statement of [4].

[6]The above doing 0.02-4 mass % content of carbon black [1]-A constituent for neutron shields of any one statement of [5].

[7]Above[2]-A neutron shield which consists of a constituent for neutron shields of any one statement of [6].

[8]Above[2]-A neutron shield vessel which consists of a constituent for neutron shields of any one statement of [6].

## [0012]

## [Embodiment of the Invention]

First, the constituent for neutron shields of this invention is explained. As for the constituent for neutron shields, the epoxy resin as base resin, a hardening agent, and a boron compound are mixed as a fundamental component. Fire retardancy can be given by mixing a fire refractory material to this fundamental component. Neutron cover ability, workability, etc. can be raised more by mixing carbon powder and/or an increased density agent. Hereafter, although each ingredient is explained in detail, a commercial thing can be used unless it refuses in particular. First, an epoxy resin means resin containing the epoxy group which can construct a bridge. [0013]

An epoxy resin, for example A glycidyl ether type / 2 organic-functions phenol type epoxy resin, A glycidyl ether type / polyfunctional phenol type epoxy resin, a glycidyl ether type / alcohol type epoxy resin, Glycidyl ester typed epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, an alicycle fellows epoxy resin, a modified epoxy resin, etc. are mentioned, and the hydrogenation epoxy resin etc. which added hydrogen to the ring structure of these epoxy resins further are mentioned. Using one kind of epoxy resin, two or more sorts of epoxy resins may be mixed, and an epoxy resin may be used.

[0014]

When the example of an epoxy resin is given, as a glycidyl ether type / a 2 organic-functions phenol type epoxy resin, Bisphenol type epoxy resin, stilbene type epoxy resins, a biphenyl type epoxy resin, As a glycidyl ether type / polyfunctional phenol type epoxy resins, such as monocycle type aromatic epoxy resin and condensed multi-ring type aromatic epoxy resin, A polyphenol type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Methylene group substitution type phenol novolak type epoxy resin, alkylene denaturation phenol novolak type epoxy resin, As aliphatic series epoxy resins, such as aralkyl denaturation phenol novolak type epoxy resin, Cycloaliphatic epoxy resin by direct oxidation, cycloaliphatic epoxy resin by glycidyl-ether-izing of a functional group, As modified epoxy resins, such as a dichloropentadiene type epoxy resin and a chain top aliphatic series epoxy resin, The Lynn content epoxy resin, a sulfur content epoxy resin, a nitrogen content epoxy resin, etc. are mentioned to others, such as silicone modified epoxy resin, a urethane modified epoxy resin, polyimide and a polyamide modified epoxy resin, and a photoresist epoxy resin. As a hydrogenation epoxy resin, the resin etc. which hydrogenated a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, hydrogenation bisphenol F type epoxy resin, and novolac type glycidyl ether resin are mentioned. [0015]

It is bisphenol type epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, etc. preferably among these epoxy resins, and is a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin also in bisphenol type epoxy resin especially preferably. By using a hydrogenation epoxy resin with a large hydrogen

content like a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, it becomes possible to manufacture the neutron shield superior to that of neutron cover ability.

[0016]

[Formula 1]

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
\hline
 & CH_3$$

水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂

[0017]

The desirable range of n in the structural formula of the above-mentioned hydrogenation bisphenol A type epoxy resin is n= 0-2, and n= 0 to about 0.1 are more preferred. [0018]

As a hardening agent which reacts to an epoxy resin and forms the structure of cross linkage, an amine system hardening agent, acid and an acid anhydride system hardening agent, a phenol system hardening agent, etc. are mentioned, for example, and an amine system hardening agent is used preferably. Since heat resistance is high, the hardening agent which furthermore has a ring structure of an alicyclic amine system hardening agent, an aromatic amine system hardening agent, etc. among amine system hardening agents is used suitably for the constituent of this invention. Using one kind of hardening agent, two or more sorts of hardening agents may be mixed, and a hardening agent may be used.

When a neutron shield is exposed to an elevated temperature like [ when a fire arises, for example ], a fire refractory material is added for the purpose of making a neutron shield remain so that the above neutron cover ability can be maintained to some extent, and says compounds, such as aluminium hydroxide and magnesium hydroxide. At 340 \*\* - 390 \*\*, from drying decomposition temperature of aluminium hydroxide, since drying decomposition temperature of magnesium hydroxide is an elevated temperature, it is suitable especially as a fire refractory material.

[0020]

Generally, magnesium hydroxide is powdered. In particular about particle diameter of this magnesium hydroxide powder, it is not usually adjusted. By adjusting particle diameter, it becomes a more suitable constituent as a constituent for neutron shields.

[0021]

When using magnesium hydroxide powder as a fire refractory material, particle diameter of desirable magnesium hydroxide powder is 1.5-15 micrometers, and its particle diameter of 1.5-5 micrometers is especially preferred. A commercial thing can be used for magnesium hydroxide powder with these particle diameter. Although it is desirable here that it is in a range whose particle diameter of all the powder is 1.5-15 micrometers as for particle diameter of magnesium hydroxide powder, It is desirable that not less than 80% of magnesium hydroxide powder should just be in a range which is 1.5-15 micrometers actually, and it is in the range concerned especially preferably not less than 90% of not less than 95% of preferably. Using magnesium hydroxide powder with a particle diameter of 1.5 micrometers or less, if the mixture ratio of magnesium hydroxide powder is raised, viscosity will rise and great time and a labor will be applied to kneading and restoration. Therefore, since the mixture ratio of magnesium hydroxide powder will be stopped low, refractoriness worsens. On the other hand, when magnesium hydroxide powder with a particle diameter of not less than 15 micrometers is used, since surface area of magnesium hydroxide powder becomes small, there is a possibility that refractoriness may fall. That is, a good constituent for neutron shields of workability which does not require great time and a labor for kneading and restoration can be obtained, maintaining refractoriness by using 1.5-15-micrometer magnesium hydroxide powder. [0022]

As for viscosity of resin before hardening, if it furthermore explains concretely from a viewpoint of neutron cover ability, in order to lose a cavity part on the occasion of casting to a container of an epoxy resin before hardening, it is desirable to use 100 or less Pa-s. If, as for a mixing amount of magnesium hydroxide powder, below 30 mass % becomes keeping viscosity proper and it is fire-resistant condition temperature (800 \*\* of exteriors, 30 minutes) within a well-closed container with a melting plug when magnesium hydroxide powder of 1.5 micrometers or less is used, It is generated by air bubbles (void) inside resin, and there is a possibility that neutron cover ability may fall. On the other hand, when not less than 15-micrometer magnesium hydroxide powder is used, can make a mixing amount of magnesium hydroxide powder more than 50 mass %, but. Since surface area of magnesium hydroxide powder falls, it is generated by air bubbles inside resin at fire-resistant condition temperature (800 \*\* of exteriors, 30 minutes), and there is a possibility that neutron cover ability may fall. [0023]

That is, a neutron shield in which refractoriness and neutron cover ability were more excellent can be obtained by particle diameter of magnesium hydroxide powder being 1.5-15 micrometers. Workability also improves.

[0024]

On the other hand, since aluminium hydroxide is superior to magnesium hydroxide from a point of a hydrogen content, it mixes aluminum hydroxide powder and magnesium hydroxide

powder suitably, and is good also as a fire refractory material. In that case, as for aluminum hydroxide powder to be used, it is preferred to use aluminum hydroxide powder for low soda below 0.07 mass %. By making a part for soda (Na<sub>2</sub>O) below into 0.07 mass %, hydrogen content can be held to not less than 150 \*\*. Fire refractory materials other than aluminum hydroxide powder and magnesium hydroxide powder may be added further. An addition of these fire refractory materials has preferred 20 in whole constituent - 70 mass %, and especially its 35 - 60 mass % is preferred.

A boron compound is blended with a minute amount and has a function as slowing down of neutron and an absorber. A boron compound blended with a minute amount at a neutron shield, Boron compounds, such as boron nitride which has neutron absorption ability and should just have a big absorption cross section to a low speed and a thermal neutron, anhydrous boric acid, boron iron, orthoboric acid, boron carbide, or metaboric acid, are mentioned, and especially boron carbide is preferred. Using one kind of boron compound, two or more sorts of boron compounds may be mixed, and a boron compound may be used. [0026]

A boron compound is used with powder, and particle diameter and an addition can be adjusted suitably and can be added. However, if dispersibility within an epoxy resin and cover nature to a neutron are taken into consideration, about 1-200 micrometers of mean particle diameter are preferred, its about 10-100 micrometers are more preferred, and especially its about 20-50 micrometers are preferred. The range of an addition of 0.5 - 20 mass % is the most preferred to the whole constituent. By less than 0.5 mass %, when an effect as a neutron shielding material of an added boron compound is low and exceeds 20 mass %, it becomes difficult to distribute a boron compound uniformly.

[0027]

Carbon powder is added in order to raise neutron shield capability more. If it explains in detail, when resin before hardening will be made into fire-resistant condition temperature (800 \*\* of exteriors, 30 minutes) within a well-closed container with a melting plug, it is generated by air bubbles (void) inside resin, and there is a possibility that neutron cover ability may fall. Here, if carbon powder is added, generating of air bubbles will be controlled and neutron shield capability will improve more.

[0028]

Carbon powder to add is carbon black, graphite, activated carbon, etc., for example, and especially their carbon black is preferred. Here, using one kind of carbon powder, two or more sorts of carbon powder may be mixed, and carbon powder may be used. Although it can adjust suitably according to a kind of carbon powder and can add, in the case of carbon black, 0.02 - 4 mass % is suitable for an addition, and especially its 0.05 - 0.3 mass % is preferred. An

effect is accepted above 0.02 mass % and an effect is remarkable especially above 0.05 mass %. A remarkable rise of viscosity is not accepted below by 0.3 mass %. On the other hand, above 4 mass %, since viscosity rises rapidly with carbon powder addition and a hydrogen content falls [ an added part ], an effect corresponding to an addition is not accepted. [0029]

Since other ingredient ratios of a neutron shield will become low if carbon powder is added superfluously, a tendency for a hydrogen content to fall and for neutron shield capability to decline is seen.

[0030]

An increased density agent is a high-density material, and is heavy metal powder or oxide powder of a heavy metal mixed in order to enlarge specific gravity of a neutron shield and to cover a gamma ray. /, such as Cr whose melting point is a not less than 350 \*\* heavy metal preferably as an increased density agent, Mn, Fe, nickel, Cu, Sb, Bi, U, and W. Or NiO, CuO and ZnO whose melting point is an oxide of a not less than 1000 \*\* heavy metal, ZrO<sub>2</sub>, SnO,

 $SnO_2$ ,  $WO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $UO_2$ , PbO,  $WO_3$ , etc. are mentioned. An increased density agent may be used by one kind, or two or more sorts may be mixed and used for it. [0031]

By adding an increased density agent, specific gravity of a neutron shield can be raised and a gamma ray can be covered more effectively. Refractoriness can also be raised by using the above-mentioned heavy metal powder and oxide powder of a heavy metal.

[0032]

Although it can adjust suitably and can add, in order to cover a gamma ray effectively, more than 5.0 g/cm<sup>3</sup> has preferred density of the increased density agent itself, and more than 6.0 g/cm<sup>3</sup> of an addition of an increased density agent to mix is more preferred. [0033]

A hydrogen content can be made to increase by replacing some additives other than an epoxy resin by an increased density agent. Maintaining specific gravity of a constituent for neutron shields by replacing a part (1.62 - 1.72 g/cm<sup>3</sup>) since quantity of an epoxy resin can be increased, a neutron shield with a high hydrogen content can be manufactured, and a neutron can be covered effectively.

[0034]

That is, since a neutron shielding effect can be raised more, maintaining shielding performance of a gamma ray by using an increased density agent, the necessity of arranging a profound structure for gamma ray cover on the outside of a neutron shield main part like before can be made small.

[0035]

As a bulking agent, in a constituent for neutron shields of this invention, glass fiber besides powder, such as silica, alumina, calcium carbonate antimonous oxide, titanium oxide, asbestos, clay, and mica, etc. may be added, and carbon fiber etc. may be added to it if needed. Furthermore, if needed Natural wax as a release agent, metal salt of fatty acid, Chloroparaffin as fire retardant, such as acid amides and fatty acid ester, bromine toluene, hexa bromine toluene, antimonous oxide, etc. can add others, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. which are carbon black as colorant, red ocher, etc. [0036]

A constituent of this invention is prepared by mixing an epoxy resin and other ingredients. A neutron shield fabricates a constituent for neutron shields. As for bridge construction of an epoxy resin in shaping of a neutron shield, it is preferred that heating performs also at a room temperature although it is possible. As concrete conditions, although it changes with a kind of epoxy resin, presentations, etc., it is preferred to perform heating on temperature conditions (50 \*\* - 200 \*\*) for 1 hour - 3 hours. It is preferred to perform such heat-treatment in two steps, and after heating at 60 \*\* - 90 \*\* for 1 hour - 2 hours, it is preferred to heat-treat at 120 \*\* - 150 \*\* for 2 hours - 3 hours.

## [0037]

A neutron shield is used in order to cover a neutron, for example, it is used for a cask for storing and conveying spent reactor fuel, etc. Such a cask for transportation can be manufactured using known art. A part filled up with a neutron shield constituent in a cask indicated by JP,2000-9890,A, for example is established, and the shaping of a neutron shield for casks can manufacture a neutron shield by filling up such a part with a constituent of this invention.

## [0038]

A constituent of this invention is not limited to a screen in such a cask, can be used for various parts in a device and an institution which prevent diffusion of a neutron, and can cover a neutron effectively.

[0039]

## [Example]

Although the example of this invention is shown and being explained still in detail about this invention hereafter, this invention is not limited to the following example.

[0040]

The heat resistance expressed with the rate of weight loss below estimated neutron cover ability. Most weight loss is water and it is because many hydrogen which has the effect of decelerating a neutron in water is contained. That is, since the test result that the rate of weight loss is large has low heat resistance, moisture decreases and it means that neutron cover ability becomes small as a result.

## [0041]

The cover ability of a gamma ray is estimated by the density (g/cm<sup>3</sup>) of the constituent for neutron shields. If there is density of a 1.62-1.72 g/cm<sup>3</sup> grade, a gamma ray can fully be covered.

[0042]

(Example 1 of an experiment) Use of an increased density agent and magnesium hydroxide powder

The epoxy resin was stiffened by combination of Table 1, and heat resistance was compared. 200 \*\* x 2,000h of heat resistance was held in the well-closed container, and was expressed with the rate of weight loss when it allowed to stand at the room temperature after opening and one whole day and night and the volatile constituent was removed. Generally the hydrogen content was measured with the CHN analyzer, and was calculated using the gas thermal conductivity detection type CHN analyzer in this example. That whose particle diameter is 3.3 micrometers was used for magnesium hydroxide powder.

## 材料

エポキシ主剤 大都産業製 エピキュア801A

エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例1:水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

実施例1、2:水酸化マグネシウム粉末 宇部マテリアルズ製

炭化ホウ素 共立窯業製 KS-44

密度增加剤 銅粉 福田金属箔粉FCC-115A

[0043]

[Table 1]

試験名	比較例1	実施例1	実施例2
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	26.8	29.2
エポキシ硬化剤混合比(wt%)	19.0	26.8	29.2
耐火剤混合比(wt%)	60.6	45.0	6.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4	1.4
密度增加剤混合比(wt%)	0.0	0.0	34.3
密度(g/cm³)	1.65	1.45	1.65
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.0972	0.0972
耐熱性(wt%)	3.2	0.2	0.2

## [0044]

In the comparative example 1, the weight loss of 3.2 mass % was seen by 200 \*\* heat-resistant evaluation. Therefore, the fall of neutron cover ability is guessed.

[0045]

In Example 1, heat resistance is improving greatly by replacing a fire-resistant agent with magnesium hydroxide powder from aluminum hydroxide powder. However, since the hydrogen content of magnesium hydroxide is low, if a hydrogen content is fixed mostly, a fire-resistant agent mixing amount must be reduced and density will fall. As a result, when a neutron is absorbed, a gamma ray occurs, but since the cover ability of a gamma ray is proportional to density mostly, the cover ability of a gamma ray falls.

[0046]

In Example 2, in order to prevent a density fall, copper powder was added together with magnesium hydroxide powder. Thereby, even if it uses magnesium hydroxide powder, the same density as the comparative example 1 can be maintained, and, as a result, gamma ray cover ability is maintained. Aluminum hydroxide powder was not used, but by using magnesium hydroxide powder, even if it lowered the fire refractory material mixture ratio, heat resistance was able to be maintained.

## [0047]

(Example 2 of an experiment) Use of a hydrogenation epoxy resin and magnesium hydroxide powder

Epoxy resin was stiffened by combination of Table 2, and heat resistance was compared. 200

\*\* x 2,000h were held in the well-closed container, and it expressed with the rate of weight loss when it allowed to stand at the room temperature after opening and one whole day and night and the volatile constituent was removed. That whose particle diameter is 50 micrometers was used for magnesium hydroxide powder.

## 材料

エポキシ主剤 比較例2 大都産業製 エピキュア801A

比較例3 大都産業製 エピキュア801AのピスフェノールAを水 素添加した材料(水素添加ビスフェノールA型エポキ シ樹脂)

エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例 2:水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

比較例3:水酸化マグネシウム粉末 ソブエクレー製

炭化ホウ素 共立窯業製 KS-44

# [0048]

[Table 2]

試験名	比較例2	比較例3
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	18.0
エポキシ硬化剤混合比(wt%	19.0	18.0
)		ALLEGO AND
耐火剤混合比(wt%)	60.6	62.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4
密度(g/cm³)	1.65	1.64
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.0978
耐熱性(wt%)	3.2	0.2

# [0049]

In the comparative example 2, the weight loss of 3.2 mass % was seen by 200 \*\* heat-resistant evaluation. Therefore, the fall of neutron cover ability is guessed. It was thought that the heat resistance of the aluminum hydroxide powder currently used as a fire-resistant agent had been a problem.

## [0050]

In the comparative example 3, heat resistance improved greatly by replacing aluminum hydroxide powder with magnesium hydroxide powder. However, since the hydrogen content of magnesium hydroxide (Mg(OH) <sub>2</sub>) itself is lower than the hydrogen content of aluminium hydroxide (aluminum(OH) <sub>3</sub>) itself, the hydrogen content of a neutron shield also falls and neutron cover ability also falls. Then, the hydrogen content was raised using what hydrogenated epoxy base resin (hydrogenation bisphenol A type epoxy resin). [0051]

(Example 3 of an experiment) Use of a hydrogenation epoxy resin, magnesium hydroxide powder, and an increased density agent

Epoxy resin was stiffened by combination of Table 3, and heat resistance was compared. It asked for heat resistance like the examples 1 and 2 of an experiment. That whose particle diameter is 3.3 micrometers was used for magnesium hydroxide powder.

## 材料

エポキシ主剤 比較例4 大都産業製 エピキュア801A 実施例3 大都産業製 エピキュア801AのピスフェノールAを水素添加した材料(水素添加ビスフェノールA型エポキ

シ樹脂)

エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例4:水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

実施例3:水酸化マグネシウム粉末 宇部マテリアルズ製

炭化ホウ素 共立窯業製 KS-44

[0052]

[Table 3]

試験名	比較例4	実施例3
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	24.8
エポキシ硬化剤混合比(wt%	19.0	24.8
)		
耐火剤混合比(wt%)	60.6	19.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4
密度增加剤混合比(wt%)	0.0	30.0
密度(g/cm³)	1.65	1.70
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.102
耐熱性(wt%)	3.2	0.2
<u> </u>		

## [0053]

In the comparative example 4, the weight loss of 3.2 mass % was seen by 200 \*\* heat-resistant evaluation. Therefore, the fall of neutron cover ability is guessed.

[0054]

In Example 3, epoxy base resin was changed into the hydrogenation thing (hydrogenation bisphenol A type epoxy resin), the fire-resistant agent was changed into magnesium hydroxide powder, and density, a hydrogen content, and heat resistance have been further improved by adding iron powder. That is, the cover nature and heat resistance to a neutron beam and a gamma ray improved.

## [0055]

(Example 4 of an experiment) A commercial epoxy material, magnesium hydroxide powder, and boron carbide which are shown in the use following of magnesium hydroxide powder which has the particle diameter of 1.5-15 micrometers A room temperature, It mixed and defoamed under the vacuum, it slushed into a 50x50x100-mm mold, complete cure was carried out on conditions (130 \*\* x 24 h) after hardening with the room temperature one whole day and night, and the sample 1 shown in drawing 1 was produced. Although below 100 Pa and s made viscosity after material mixing general in consideration of the workability at the time of screen manufacture, it examined by making 30 Pa-s into a rule of thumb here. After having put this into the fire resistance test container 2 shown in drawing 1, sealing the whole with the steel plate of SUS and attaching the melting plug of 5 mm in diameter tin to the center section of an upper surface specimen, it settled for 30 minutes under 800 \*\* atmosphere. That is, it doubles with the service condition of a metal cask instead of the fire-resistant conditions of a common material, and becomes the fire-resistance in a semi- sealed state. If it takes out

under the condition of a room temperature and atmospheric air, flame will be seen for a while from a melting plug, but autolysis slaking of the fire resistance test container 2 is carried out soon. After returning to a room temperature, the neutron shield was taken out, an internal state and weight survival rate were measured, and it was judged whether it would have a certain amount of [after fire-resistance] neutron shield capability. The weight survival rate was searched for by the same method as the heat resistance of the examples 1 and 2 of an experiment, and it asked for mixed viscosity using the Brookfield viscometer. A continuous void divides the arbitrary sections of a neutron shield into a 10-mm mesh, and judges them by whether the existence of the space part which penetrates it is seen by at least one. If a continuous void generates, the course which a neutron penetrates will be made and neutron shield capability will decline greatly.

## 材料

エポキシ主剤:大都産業製 DT-448(ビスフェノールA誘導体含有混合樹脂)

エポキシ硬化剤:大都産業製 I-5731(アミン硬化剤)

水酸化マグネシウム粉末:粒径 $50\mu m$ 、 $15\mu m$ 、 $5\mu m$  ソプエクレー製、粒径3

.3μm 宇部マテリアルズ製、粒径1.7μm、1.0μm

協和化学製、粒径1.4 m 神島化学製

炭化ホウ素:共立窯業製 KS-44

[0056]

[Table 4]

試験番号	比較 例 5	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施例7	比較 例 6	比較 例 7
水酸化マグネシ ウム粒径 (μ m )	50	15	5	3.3	1.7	1.4	1.0
エポキシ主剤混 合比(wt%)	32.4	38.0	42.0	43.7	46.6	48.3	50.0
エポキシ硬化剤 混合比(wt%)	10.8	12.7	14.0	14.6	15.5	16.1	16.7
水酸化マグネシ ウム混合比(wt% )	55.4	48.0	42.6	40.3	36.5	34.2	32.0
炭化ホウ素混合 比(wt%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
混合粘度(Pa・s)	26	27	29	28	27	27	26
重量残存率(wt%)	77	78	79	81	80	78	75
連続ボイド	有	*1	なし	なし	*2	有	有

<sup>\*1</sup> 約50%の確率で連続ボイドを生じる。

## [0057]

The tendency for the void which is not less than 50% of a weight survival rate in Example 4 - Example 7 as shown in Table 4, and continues except for the surface of a neutron shield to be hard to be generated was accepted. Here, a weight survival rate is the numerical value expressed with the rate of 100(%)-weight loss (%).

## [0058]

(Example 5 of an experiment) Addition of carbon powder

The effect of carbon powder addition was checked with the same test method as the example 4 of an experiment (number of trial 1-5 time). Carbon powder used sigma Aldrich Japan carbon black (part number 05-1530-5). The things of the Yamaishi metal were used for the used Ni powder as an increased density agent. As a result, as shown in Table 5, the effect was accepted in Example 9 - Example 14 which mixed carbon powder, and generation of the continuation void was not especially accepted in Example 11 - Example 14.

## [0059]

## [Table 5]

<sup>\*2</sup> 約30%の確率で連続ボイドを生じる。

試験番号	実施	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	例8	例 9	例10	例11	例12	例13	例14
水酸化マグネシ	15	15	15	15	15	15	15
ウム粒径(μm				7			
)							
カーボン粉末混	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
合比(wt%)							
エポキシ主剤混	32.7	32.7	32.7	32.7	32.6	32.6	32.5
合比(wt%)							
エポキシ硬化剤	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
混合比(wt%)					The state of the s		
水酸化マグネシ	46.0	46.0	46.0	45.9	45.9	45.8	45.7
ウム混合比(wt%							
)							
N i 粉混合比(w	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
t%)							
炭化ホウ素混合	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
比(wt%)							
混合粘度(Pa・s)	29	29	29	30	32	40	86
				-			
重量残存率(wt%	78	79	81	82	82	81	82
)							
連続ボイド	有	*1	*2	なし	なし	なし	なし
				-			
ボイド率(面積	14	10	5	1	<1	<1	<1
(%)							

<sup>\*1</sup> 連続ボイドの出現確率が50%以上100%未満。

### [0060]

(Example 6 of an experiment) Particle diameter of magnesium hydroxide powder, and addition of carbon powder

With the same test method as the example 4 of an experiment, the effect of magnesium hydroxide powder and carbon powder addition was checked. Carbon powder used sigma Aldrich Japan carbon black (part number 05-1530-5). The things of the Yamaishi metal were used for the used Ni powder as an increased density agent. As a result, the tendency to be hard to generate a void was accepted by the synergistic effect by combining two, the magnesium hydroxide powder and carbon powder which have the particle diameter of 1.5-15 micrometers as shown in Table 6. When the section was observed, the case where the particle

<sup>\*2</sup> 連続ボイドの出現確率が0%以上50%未満。

diameter of the magnesium hydroxide powder of Example 18 was 3.3 micrometers was maintaining the most precise structure according to the synergistic effect of magnesium hydroxide powder and carbon powder after fire-resistance.

[0061]

[Table 6]

試験番号	実施	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21
水酸化マグネシ	50	15	5	3.3	1.7	1.4	1.0
ウム粒径(μm							
)							
カーボン粉末混	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合比(wt%)							
エポキシ主剤混	25.9	32.7	37.0	38.6	41.2	42.6	44.6
合比(wt%)							
エポキシ硬化剤	8.6	10.9	12.3	12.9	13.7	14.2	14.9
混合比(wt%)				-			
水酸化マグネシ	55.0	45.9	40.2	38.1	34.6	32.7	30.0
ウム混合比(wt%							
)			A				
Ni粉混合比(w	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
t%)							
炭化ホウ素混合	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
比(wt%)							
混合粘度(Pa・s)	27	28	30	29	28	28	27
重量残存率(wt%	77	78	79	82	82	78	76
)	***************************************						
連続ボイド	有	なし	なし	なし	有	有	有
						<u> </u>	

## [0062]

### [Effect of the Invention]

As mentioned above, as explained in detail, the constituent for neutron shields of this invention is suitable to cover a neutron and a gamma ray, and excellent also in refractoriness.

Furthermore, magnesium hydroxide powder can be chosen as a fire refractory material, and workability can be raised by adjusting the particle diameter. By furthermore adding carbon powder, neutron cover ability can be raised more.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing a fire resistance test container.

[Description of Notations]

- 1 ... Resin sample for fire resistance tests
- 2 ... Fire resistance test container

[Translation done.]

(19) **日本国特許庁(JP)** 

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特**期2004-61463** (P2004-61463A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. C1. 7		F I			テーマコード (参考)
G21F	5/00	G21F	5/00	M	
G21F	1/10	G21F	1/10		
G21F	3/00	G21F	3/00	N	

審査請求 未請求 請求項の数 8 〇L (全 15 頁)

		普旦雨小	不開水 開水県の数 0 UL (王 13 貝)
(21) 出願番号	特願2002-224084 (P2002-224084)	(71) 出願人	000006208
(22) 出願日	平成14年7月31日 (2002.7.31)		三菱重工業株式会社
			東京都港区港南二丁目16番5号
		(74) 代理人	100089118
			弁理士 酒井 宏明
		(72) 発明者	石原 伸夫
			兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
			三菱重工業株式会社高砂研究所内
		(72) 発明者	大野 淳
			神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三
			菱重工業株式会社神戸造船所内
		(72) 発明者	厚見 真喜男
			兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目8番19号
			高菱エンジニアリング株式会社内

#### (54) 【発明の名称】中性子遮蔽体用組成物、遮蔽体及び遮蔽容器

### (57)【要約】

【課題】中性子および y 線を効果的に遮蔽し、また耐火性を維持しつつも作業性のよい中性子遮蔽体用組成物を提供する。

【解決手段】中性了遮蔽体用組成物に  $1.5\sim15\mu$  mの粒径を有する水酸化マグネシウム粉末が含まれることにより中性子遮蔽能および耐火性を維持しつつ作業性の良い中性子遮蔽体用組成物を得ることができる。また、カーボン粉末が含まれることにより、樹脂内部の気泡発生が抑制され中性子をより効果的に遮蔽することができる。さらに密度増加剤が含まれることにより、比重が大きくなり  $\gamma$  線をより遮蔽することができる。

【選択図】 なし

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

エポキシ樹脂と、耐火材と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物。

#### 【請求項2】

水素添加エポキシ樹脂と、水酸化マグネシウム粉末と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物。

#### 【請求項3】

1.  $5 \sim 1$  5  $\mu$  m の 粒径を有する 水酸 化 マグネシウム 粉末を含有する ことを 特徴 とする 中性 了 遮蔽 休用 組 成 物 。

#### 【請求項4】

水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、1.5~5μmの粒径を有する水酸化マグネシウム粉末と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物。

#### 【請求項5】

カーボン粉末を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1つに記載の中性子遮蔽休用組成物。

### 【請求項6】

カーボンブラックを 0.02~4質量%含有することを特徴とする請求項 1~5のいずれか 1つに記載の中性子遮蔽体用組成物。

#### 【請求項7】

請求項2~6のいずれか1つに記載の中性子遮蔽休用組成物からなる中性子遮蔽休。

#### 【請求項8】

請求項2~6のいずれか1つに記載の中性子遮蔽体用組成物からなる中性子遮蔽容器。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [00001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、中性子遮蔽体用組成物に関し、特に使用済核燃料の貯蔵および運搬用のキャスクに適した中性子遮蔽体製造用の組成物に関する。

### [0002]

#### 【従来の技術】

近年の原子力産業の発展に伴い、各種の原子力施設、たとえば原子炉、核燃料再処理工場などが各地に建設されているが、これら各種の原子力施設などでは、人体が受ける放射線の量を極力低減し、また放射線により構造材料や機器材料が損傷しないようにしなければならない。すなわち、各種の原子力施設などの核燃料あるいは使用済み核燃料から発生する中性子は、エネルギーが高く、強い透過力を有し、他の物質と衝突するとy線を発生して、人体に重大な障害を与え、また、原子力施設などの各種材料を損傷させることから、この中性子およびy線を安全確実に遮蔽することができる中性子遮蔽体の開発が行なわれている。

#### [0003]

従来、中性子遮蔽体としては、コンクリートが用いられていたが、このコンクリートは、 遮蔽壁としては相当の厚みを必要とし、原子力船のように、重量および容積に制限のある 原子力施設では不適な中性子遮蔽体であり、中性子遮蔽体の軽量化が望まれていた。

#### [0004]

ここで、中性子のうちの高速中性子は、ほぼ同じ質量の水素元素と衝突することによって エネルギーが吸収され、効果的に減速される。よって、水素密度の高い、すなわち水素含 有率の高い物質が高速中性子の遮蔽に有効であり、例えば水、パラフィン、ポリエチレン などを中性子遮蔽体として用いることができる。この水などの液体は、コンクリートに比 べて軽量であるが、液体であるために取り扱いが限定され、さらには、この水などの液体 を収納する容器自体の材質の中性子遮蔽能が問題となる。

### [0005]

10

20

30

そこで、中性子の遮蔽については、軽量、かつ、水素含有率の高いことから中性子の減速材としての効果が大きい、パラフィン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂に、中性子遮蔽材として微量のホウ素化合物とを配合したものが使われている。一方、 y 線の遮蔽については、中性子遮蔽体本体の外側を覆うような形状をもつ y 線遮蔽用の構造物を配置して遮蔽している。

### [0006]

さらに、万一、火災が生じた場合でも、ある程度以上の中性子遮蔽能を維持できるような中性子遮蔽体の開発も行われている。これについては耐火材として大量の水酸化アルミニウム粉末や水酸化マグネシウム粉末等が配合された中性子遮蔽体が提案されている(特開2001-10878分報)。

### [0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、中性子の遮蔽においては、中性子をより安全確実に遮蔽できる中性子遮蔽体が求められている。一方、 y 線の遮蔽においては、現在主に使用されている樹脂等からなる中性子遮蔽体は、比重が 0.9~1.2と小さく、高速の中性子を遮蔽する際に発生する y 線を遮蔽するには適しておらず、中性子遮蔽体本体の外側に比重の大きい材料を用いた y 線遮蔽用の構造物を配置する必要があった。このため、中性子遮蔽体の性能が向上したとしても、外側に配置する y 線遮蔽用構造物の厚み、重量のため中性子遮蔽体の特徴を活かせておらず、中性子遮蔽体自体の y 線遮蔽能の向上が期待されている。

#### [00008]

また、耐火性においては、水酸化アルミニウムの脱水熱分解温度は、245  $\mathbb{C}$   $\sim$  320  $\mathbb{C}$  であり、これに対して水酸化マグネシウムの脱水熱分解温度は340  $\mathbb{C}$   $\sim$  390  $\mathbb{C}$  であるため耐火材としては水酸化マグネシウム粉末がより適していると考えられる。しかし、水酸化マグネシウム粉末を使用した場合、組成物の粘度が上昇して混練・充填に多大な時間と労力がかかるという問題点および樹脂内部に巻き込まれた気泡が残留し、中性子遮蔽能を低下させるおそれがあるという問題点があった。そのため、実際にキャスク川に水酸化マグネシウム粉末が使用された例はなく、また、水酸化マグネシウム粉末の粒径等についても検討された例もない。

#### [0009]

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、中性子および y 線を効果的に遮蔽し、耐火性に優れた中性子遮蔽体用組成物を提供することを目的とする。さらに、作業性のよい中性子遮蔽体用組成物を提供することも目的とする。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題解決のため、中性子遮蔽体用組成物の開発に着手したところ、密度増加剤をエポキシ樹脂等に混合することにより y 線遮蔽能および中性子遮蔽能が向上すること、微細な粒径の水酸化マグネシウム粉末を使用することにより耐熱性および中性子遮蔽能が向上すること、さらに、カーボン粉末を配合することにより中性子遮蔽体用組成物の中性子遮蔽能が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### [0011]

すなわち、本発明は下記の通りである。

- 〔1〕エポキシ樹脂と、耐火材と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽 体用組成物。
- 〔2〕 水素添加エポキシ樹脂と、水酸化マグネシウム粉末と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物。
- 〔3〕1.5~15μmの粒径を有する水酸化マグネシウム粉末を含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物。
- 〔4〕 水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、1.5~5μmの粒径を有する水酸 化マグネシウム粉末と、密度増加剤とを含有することを特徴とする中性子遮蔽体用組成物

20

30

40

0

- [5] カーボン粉末を含有することを特徴とする上記[1]~[4]のいずれか1つに記載の中性子遮蔽体用組成物。
- [6] カーボンブラックを 0. 02 ~ 4 質量 % 含有することを特徴とする上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 つに記載の中性子遮蔽体用組成物。
- 〔7〕上記〔2〕~〔6〕のいずれか1つに記載の中性子遮蔽休用組成物からなる中性子 遮蔽体。
- [8]上記[2]~[6]のいずれか1つに記載の中性子遮蔽体用組成物からなる中性子 遮蔽容器。

### [0012]

10

20

30

40

【発明の実施の形態】

まず、本発明の中性子遮蔽体用組成物について説明する。中性子遮蔽体用組成物は、基本成分として、主剤としてのエポキシ樹脂、硬化剤、ホウ素化合物が混合されたものである。この基本成分に耐火材を混合することにより難燃性を付与することができる。また、カーボン粉末、および/または、密度増加剤を混合することにより中性子遮蔽能、作業性等をより向上させることができる。以下、各成分について詳細に説明するが、特に断らない限り市販のものを使用することができる。まず、エポキシ樹脂とは、架橋し得るエポキシ基を含む樹脂を意味する。

#### [0013]

エポキシ樹脂は、例えばグリシジルエーテル型/2官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型/多官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型/アルコール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂等が挙げられ、さらにこれらのエポキシ樹脂の環構造に水素を添加した水素添加エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は、1種類のエポキシ樹脂を用いても、2種以上のエポキシ樹脂を混合して用いてもよい。

#### [0014]

さらに、エポキシ樹脂の具体例を挙げると、グリシジルエーテル型/2官能フェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、猫合多環型芳香族エポキシ樹脂に等、グリシジルエーテル型/多官能フェノール型エポキシ樹脂としては、ポリフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、直接酸による脂環式エポキシ樹脂、官能基のグリシジルエーテル化による脂環式エポキシ樹脂、管化といるでは、シリコーン変性エポキシ樹脂、ガレタン変性エポキシ樹脂、ポリイミドおよどは、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリイミドおよび樹脂、発頭と「は、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリイミドおよび樹脂、流質含有エポキシ樹脂、光硬化性エポキシ樹脂等が挙げられる。水素添加ビスフェノールト型エポキシ樹脂、ノボラック型グリシジルエーテル樹脂を水素添加した樹脂等が挙げられる。

#### [0015]

これらのエポキシ樹脂のうち好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等であり、特に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂の中でも水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂のような水素含有量の大きい水素添加エポキシ樹脂を用いることにより、中性子遮蔽能のより優れた中性子遮蔽体を製造することが可能となる。

#### [0016]

【化1】

10

20

30

40

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & O \\
\hline
 & C \\
 & C \\
\hline
 & C \\
 &$$

### 水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂

#### [0017]

上記水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の構造式中の n の好ましい範囲は、 n = 0 ~ 2 であり、 n = 0 ~ 0. 1 程度がより好ましい。

### [0018]

エポキシ樹脂と反応して架橋構造を形成する硬化剤としては、例えばアミン系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられ、好ましくはアミン系硬化剤が用いられる。さらにアミン系硬化剤のうち、脂環式アミン系硬化剤、芳香族アミン系硬化剤等の環構造を有する硬化剤は、耐熱性が高いため、本発明の組成物に好適に用いられる。硬化剤は、1種類の硬化剤を用いても、2種以上の硬化剤を混合して用いてもよい。

#### [0019]

耐火材とは、例えば火災が生じた場合のように中性子遮蔽体が高温にさらされたときに、ある程度以上の中性子遮蔽能を維持できるよう中性子遮蔽体を残存させることを目的として加えられるものであり、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の化合物をいう。水酸化マグネシウムの脱水分解温度は、340℃~390℃で水酸化アルミニウムの脱水分解温度より高温であるため耐火材として特に適している。

#### [0020]

一般的に、水酸化マグネシウムは、粉末状になっている。この水酸化マグネシウム粉末の 粒径については、通常は特に調整されていない。粒径を調整することにより、中性子遮蔽 体用組成物としてより好適な組成物となる。

#### [0021]

耐火材として水酸化マグネシウム粉末を用いる場合、好ましい水酸化マグネシウム粉末の粒径は、1.  $5\sim 1$  5  $\mu$  mであり、特に1.  $5\sim 5$   $\mu$  mの粒径が好ましい。これらの粒径を有す水酸化マグネシウム粉末は、市販のものを用いることができる。ここで、水酸化マグネシウム粉末の粒径は、全ての粉末の粒径が1.  $5\sim 1$  5  $\mu$  mの範囲にあることがが、現実的には水酸化マグネシウム粉末の80%以上が1.  $5\sim 1$  5  $\mu$  mの範囲にあることがはよく、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上が当該範囲にあることが記ましい。粒径1. 5  $\mu$  m以下の水酸化マグネシウム粉末を用いて、水酸化マグネシウム粉末の混合比をあげると粘度が上昇して混練・充填に多大な時間と労力がかかってしまった。従って、水酸化マグネシウム粉末の混合比を低く抑えることになるため、耐火性が悪る。他方、粒径1 5  $\mu$  m以上の水酸化マグネシウム粉末を用いた場合、水酸化マグネシウム粉末の表面積が小さくなるため耐火性が低下するおそれがある。すなわち、1.  $5\sim 1$  5  $\mu$  mの水酸化マグネシウム粉末を用いることにより、耐火性を維持しつつ、混練・充填に多大な時間と労力がかからない作業性のよい中性子遮蔽体用組成物を得ることができる

#### [0022]

さらに中性子遮蔽能の観点から具体的に説明すると、硬化前エポキシ樹脂の容器への流し込みに際し、空隙部をなくすため、硬化前レジンの粘度は $100Pa \cdot s$ 以下にすることが望ましい。 $1.5\mu$ m以下の水酸化マグネシウム粉末を用いた場合、粘度を適正に保つには水酸化マグネシウム粉末の混入量は30質量%以下となり、溶融栓付き密閉容器内で耐火条件温度(外部800  $\mathbb C$  、30 分)とすると、樹脂内部に気泡(ボイド)が発生し、中性子遮蔽能が低下するおそれがある。他方、 $15\mu$  m以上の水酸化マグネシウム粉末を用いた場合、水酸化マグネシウム粉末の混入量は50質量%以上とすることができるが、水酸化マグネシウム粉末の表面積が低下するため、耐火条件温度(外部800  $\mathbb C$  、30 分

9/25/2008, EAST Version: 2.3.0.3

)で樹脂内部に気泡が発生し、中性子遮蔽能が低下するおそれがある。

#### [0023]

つまり、水酸化マグネシウム粉末の粒径を1. $5 \sim 15 \mu$  mにすることにより耐火性および中性子遮蔽能がより優れた中性子遮蔽体を得ることができる。また、作業性も向上する

#### [0024]

一方、水酸化アルミニウムは、水素含有量の点から水酸化マグネシウムより優れているので、水酸化アルミニウム粉末と水酸化マグネシウム粉末とを適宜混合して耐火材としてもよい。その場合用いる水酸化アルミニウム粉末は、 $0.07質量%以下の低ソーダ分の水酸化アルミニウム粉末を用いることが好ましい。ソーダ分(<math>Na_20$ )を0.07質量%以下にすることによって、<math>150 0 以上まで水素含有率を保持することができる。また、水酸化アルミニウム粉末、水酸化マグネシウム粉末以外の耐火材をさらに添加したものであってもよい。これら耐火材の添加量は組成物全体中20~70 質量%が特に好ましい。

#### [0025]

本ウ素化合物は、微量に配合され、中性子の減速および吸収材としての機能を有する。中性子遮蔽体に微量に配合されるホウ素化合物は、中性子吸収能を有するものであればよく、例えば低速および熱中性子に対して大きな吸収断面積を有する窒化ホウ素、無水ホウ酸、ホウ素鉄、正ホウ酸、炭化ホウ素、あるいはメタホウ酸などのホウ素化合物が挙げられ、炭化ホウ素が特に好ましい。ホウ素化合物は、1種類のホウ素化合物を用いても、2種以上のホウ素化合物を混合して用いてもよい。

#### [0026]

### [0027]

カーボン粉末は、中性子遮蔽能力をより向上させるために添加される。詳しく説明すると、硬化前樹脂を溶融栓付き密閉容器内で耐火条件温度(外部800℃、30分)とすると、樹脂内部に気泡(ボイド)が発生し、中性子遮蔽能が低下するおそれがある。ここで、カーボン粉末を添加すると気泡の発生が抑制され、中性子遮蔽能力がより向上する。

#### [0028]

添加するカーボン粉末は、例えばカーボンブラック、グラファイト、活性炭などであり、カーボンブラックが特に好ましい。ここで、カーボン粉末は、1 種類のカーボン粉末を用いても、2 種以上のカーボン粉末を混合して用いてもよい。添加量は、カーボン粉末の種類により適宜調節して添加することができるが、カーボンブラックの場合  $0.02 \sim 4$  質量%が適当であり、 $0.05 \sim 0.3$  質量%が特に好ましい。0.02 質量%以上で効果が認められ、0.05 質量%以上で特に効果が顕著である。また、0.3 質量%以下では粘度の顕著な上昇は認められない。一方、4 質量%以上では、カーボン粉末添加に伴って粘度が急激に上昇し、また、添加分だけ水素含有量が低下することから、添加量に見合った効果が認められない。

#### [0029]

また、カーボン粉末を過剰に添加すると、中性子遮蔽体の他の成分比率が低くなるため、 水素含有量が下がり中性子遮蔽能力が低下する傾向がみられる。

#### [0030]

密度増加削は、密度の高い材料であり、中性子遮蔽体の比重を大きくし、 y 線を遮蔽するために混合される重金属粉または重金属の酸化物粉である。密度増加削として、好ましくは、融点が 3 5 0 ℃以上の重金属である C r 、M n 、 F e 、 N i 、 C u 、 S b 、 B i 、 U

50

20

30

、W等、および/または、融点が1000 C以上の重金属の酸化物であるNiO、CuO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO、WO<sub>3</sub>等が挙げられる。密度増加剤は、1 種類で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### [0031]

密度増加剤を添加することにより、中性子遮蔽体の比重を上げることができ、 y 線をより効果的に遮蔽することができる。また、上記の重金属粉や重金属の酸化物粉を用いることで耐火性も向上させることができる。

#### [0032]

混合する密度増加剤の添加量は、適宜調節して添加することができるが、  $\gamma$  線を効果的に 遮蔽するためには密度増加剤自体の密度が 5.0 g / c m  $^3$  以上が好ましく、 6.0 g / c m  $^3$  以上がより好ましい。

#### [0033]

また、エポキシ樹脂以外の添加物の一部を密度増加剤で置換することによって、水素含有量を増加させることができる。一部置換を行なうことにより、中性子遮蔽体用組成物の比重を維持(1.62~1.72g/cm³)しながら、エポキシ樹脂の量を多くすることができるため水素含有量の高い中性子遮蔽体を製造することができ、効果的に中性子を遮蔽することができる。

#### [0034]

つまり、密度増加剤を用いることにより y 線の遮蔽性能を維持しながら中性子遮蔽効果をより上げることができるので、従来のように中性子遮蔽体本体の外側に重厚な y 線遮蔽用の構造物を配置する必要性を小さくすることができる。

#### [0035]

本発明の中性子遮蔽体用組成物には、充填剤として、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム 三酸化アンチモン、酸化チタン、アスベスト、クレー、マイカ等の粉末のほか、ガラス繊 維等を添加してもよく、また、必要に応じ炭素繊維等を添加してもよい。さらに必要に応 じて、離型剤としての天然ワックス、脂肪酸の金属塩、酸アミド類、脂肪酸エステル類等 、難燃剤としての塩化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムトルエン、三酸化アン チモン等、着色剤としてのカーボンブラック、ベンガラ等の他、シランカップリング剤、 チタンカップリング剤等を添加することができる。

#### [0036]

本発明の組成物は、エポキシ樹脂とその他の成分とを混合することによって調製される。中性子遮蔽体は、中性子遮蔽体用組成物を成形したものである。中性子遮蔽体の成形におけるエポキシ樹脂の架橋は、室温でも可能だが加熱により行なうのが好ましい。具体的な条件としては、エポキシ樹脂の種類、組成等によって異なるが、50  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

#### [0037]

中性子遮蔽体は、中性子を遮蔽する目的で用いられ、例えば使用済核燃料を貯蔵・輸送するためのキャスクなどに用いられる。このような輸送用のキャスクは、公知技術を利用して製造することができる。キャスク川中性子遮蔽体の成形は、例えば、特開平2000-9890号公報に開示されたキャスクにおいて中性子遮蔽体組成物を充填する個所が設けられており、このような個所に、本発明の組成物を充填することにより中性子遮蔽体を製造することができる。

#### [0038]

本発明の組成物は、このようなキャスク中の遮蔽体に限定されるものではなく、中性子の拡散を防止する装置や施設において、様々な個所に用いることができ、効果的に中性子を遮蔽することができる。

#### [0039]

【実施例】 50

9/25/2008, EAST Version: 2.3.0.3

30

以下、本発明の実施例を示し、本発明について更に詳細に説明するが、本発明は下記実施 例に限定されるものではない。

#### [0040]

中性子遮蔽能は、以下重量減少率で表される耐熱性で評価した。重量減少のほとんどは水であり、水には中性子を減速させる効果がある水素が多く含まれるからである。すなわち、重量減少率が大きいという試験結果は、耐熱性が低いため、水分が減少し、その結果中性子遮蔽能が小さくなるということを意味している。

#### [0041]

y 線の遮蔽能は、中性子遮蔽体用組成物の密度(g / c m  $^3$  )で評価される。密度が 1 . 6 2  $\sim$  1 . 7 2 g / c m  $^3$  程度あれば、 y 線を十分に遮蔽することができる。

10

#### [0042]

(実験例1)密度増加剂と水酸化マグネシウム粉末の使用

表 1 の配合にてエポキシ樹脂を硬化させ、耐熱性を比較した。耐熱性は、密閉容器中で 2 0 0  $\mathbb{C} \times 2$ , 0 0 0 h 保持し、室温にて開封後、一昼夜放置して揮発成分を除去した時の 重量減少率で表した。水素含有量は、一般に C H N 分析計で測定され、本実施例において はガス熱伝導度検出型 C H N 分析計を用いて求めた。水酸化マグネシウム粉末は、粒径が 3 . 3  $\mu$  m のものを用いた。

### 材料

エポキシ主剤 大都産業製 エピキュア801A

20

エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例1:水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

実施例1、2:水酸化マグネシウム粉末 宇部マテリアルズ製

炭化ホウ素 共立窯業製 KS-44

密度增加剤 銅粉 福田金属箔粉FCC-115A

【 0 0 4 3 】 【表 1 】

30

試験名	比較例1	実施例1	実施例2
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	26.8	29.2
エポキシ硬化剤混合比(wt%)	19.0	26.8	29.2
耐火剤混合比(wt%)	60.6	45.0	6.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4	1.4
密度增加剤混合比(wt%)	0.0	0.0	34.3
密度(g/cm³)	1.65	1.45	1.65
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.0972	0.0972
耐熱性(wt%)	3.2	0.2	0.2

40

### [0044]

比較例1では、200℃耐熱評価にて3.2質量%の重量減少がみられた。従って、中性 子遮蔽能の低下が推測される。

#### [0045]

実施例1では、耐火剤を水酸化アルミニウム粉末から水酸化マグネシウム粉末に代えることで、耐熱性が大きく向上している。しかし、水酸化マグネシウムは水素含有量が低いため、水素含有量をほぼ一定にすると、耐火剤混入量を削減しなければならず、密度が低下する。その結果、中性子が吸収された時に y 線が発生するが、 y 線の遮蔽能は、密度にほぼ比例するため、 y 線の遮蔽能は低下する。

#### [0046]

実施例2では、密度低下を防止するため、銅粉を水酸化マグネシウム粉末と合わせて添加した。これにより、水酸化マグネシウム粉末を使用しても、比較例1と同じ密度を維持することができ、その結果γ線遮蔽能を維持する。また、水酸化アルミニウム粉末を使用せず、水酸化マグネシウム粉末を用いることで、耐火材混合比を下げても耐熱性を維持することができた。

#### [0047]

(実験例 2) 水素添加エポキシ樹脂と水酸化マグネシウム粉末の使用 表 2 の配合にてエポキシレジンを硬化させ、耐熱性を比較した。密閉容器中で 2 0 0  $\mathbb{C} \times$  2, 0 0 0 h 保持し、室温にて開封後、一昼夜放置して揮発成分を除去した時の重量減少率で表した。水酸化マグネシウム粉末は、粒径が 5 0  $\mu$  m のものを用いた。

### 材料

エポキシ主剤 比較例2 大都産業製 エピキュア801A

比較例3 大都産業製 エピキュア801AのピスフェノールAを水 素添加した材料(水素添加ピスフェノールA型エポキ シ樹脂)

エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例 2: 水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

比較例3:水酸化マグネシウム粉末 ソブエクレー製

炭化ホウ素 共立窯業製 KS-44

30

20

【0048】 【表2】

試験名	比較例2	比較例3
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	18.0
エポキシ硬化剤混合比(wt%)	19.0	18.0
耐火剤混合比(wt%)	60.6	62.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4
密度(g/cm³)	1.65	1.64
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.0978
耐熱性(wt%)	3.2	0.2

### [0049]

比較例2では、200℃耐熱評価にて3.2質量%の重量減少がみられた。従って、中性 了遮蔽能の低下が推測される。耐火剤として使用している水酸化アルミニウム粉末の耐熱 50

性が問題になっていると考えられた。

### [0050]

比較例 3 では、水酸化アルミニウム粉末を水酸化マグネシウム粉末に代えることで、耐熱性は大きく向上した。しかし、水酸化マグネシウム自体(Mg(OH) $_2$ )の水素含有量は水酸化アルミニウム白体(A1(OH) $_3$ )の水素含有量より低いので、中性子遮蔽体の水素含有量も低下し、中性子遮蔽能も低下する。そこで、エポキシ主剤を水素添加したもの(水素添加ビスフェノール A型エポキシ樹脂)を用い、水素含有量を向上させた。

#### [0051]

(実験例3)水素添加エポキシ樹脂と水酸化マグネシウム粉末と密度増加剤の使用表3の配合にてエポキシレジンを硬化させ、耐熱性を比較した。耐熱性は、実験例1、2 10と同様にして求めた。水酸化マグネシウム粉末は、粒径が3.3 $\mu$ mのものを用いた。

# 材料

エポキシ主剤 比較例4 大都産業製 エピキュア801A

実施例3 大都産業製 エピキュア801AのピスフェノールAを水 素添加した材料(水素添加ビスフェノールA型エポキ シ樹脂)

# エポキシ硬化剤 大都産業製 KD631

耐火剤 比較例4:水酸化アルミニウム粉末 住友化学CW-325LV

実施例3:水酸化マグネシウム粉末 宇部マテリアルズ製

炭化ホウ素 共立窓業製 KS-44

密度增加剤 鉄粉 神戸産業鋳鉄粉#200

【0052】 【表3】

試験名	比較例4	実施例3
エポキシ主剤混合比(wt%)	19.0	24.8
エポキシ硬化剤混合比(wt%	19.0	24.8
()		
耐火剤混合比(wt%)	60.6	19.0
炭化ホウ素混合比(wt%)	1.4	1.4
密度增加剤混合比(wt%)	0.0	30.0
密度(g/cm³)	1.65	1.70
水素含有量(g/cm³)	0.0997	0.102
耐熱性(wt%)	3.2	0.2

40

20

30

#### [0053]

比較例 4 では、 2 0 0 ℃耐熱評価にて 3 . 2 質量 % の重量減少がみられた。従って、中性 子遮蔽能の低下が推測される。

#### $[0\ 0\ 5\ 4\ ]$

実施例3では、エポキシ主剤を水素添加物(水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂)に、耐火剤を水酸化マグネシウム粉末に変更し、さらに、鉄粉を添加することで、密度、水素含有量、耐熱性が改善された。すなわち、中性子線および y 線に対する遮蔽性および

9/25/2008, EAST Version: 2.3.0.3

耐熱性が向上した。

[0055]

(実験例4)1.5~15μmの粒径を有する水酸化マグネシウム粉末の使用下記に示す 市販のエポキシ材料と水酸化マグネシウム粉末と炭化ホウ素を室温、真空下で混合、脱泡 し、50×50×100mmの型に流し込んで、室温で一昼夜硬化後、130°×24h の条件で完全硬化させ、図1に示すサンプル1を作製した。材料混合後の粘度は、遮蔽体 製造時の作業性を考慮し、一般に100Pa・s以下としているが、ここでは、30Pa ・ s を目安として試験を行った。これを図 1 に示す耐火試験容器 2 に入れ、全体を S U S の鋼板で密封し、上而試験片の中心部分に直径5mmのスズの溶融栓をつけた後、800 ℃の雰囲気下で30分間静置した。すなわち、一般的な材料の耐火条件でなく、金属キャ スクの使用条件に合わせ、準密閉状態での耐火となる。耐火試験容器2は、室温・人気雰 囲気の条件下に取り出すと、溶融栓からしばらく炎がみられるが、間もなく自己消火する 。室温まで戻した後、中性子遮蔽体を取り出し、内部の状態と重量残存率を測定し、耐火 後もある程度の中性子遮蔽能力を有しているかどうかを判断した。重量残存率は、実験例 1、2の耐熱性と同様の方法で求め、混合粘度は、B型粘度計を用いて求めた。また、連 続するボイドは、中性子遮蔽体の任意の断面を10mmのメッシュに分割し、それを貫通 する空間部の有無が1つにでもみられるかで判断する。連続するボイドが生成すると、中 性子が透過する経路ができ、中性子遮蔽能力が大きく低下する。

## 材料

エポキシ主剤:大都産業製 DT-448 (ビスフェノールA誘導体含有混合樹脂)

エポキシ硬化剤:大都産業製 I-5731(アミン硬化剤)

水酸化マグネシウム粉末:粒径 $50\mu m$ 、 $15\mu m$ 、 $5\mu m$  ソプエクレー製、粒径3

.3μm 宇部マテリアルズ製、粒径1.7μm、1.0μm

協和化学製、粒径1.4μm 神島化学製

炭化ホウ素:共立窯業製 KS-44

[0056]

【表4】

30

試験番号	比較 例 5	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	比較 例 6	比較例7
水酸化マグネシ ウム粒径(μm	50	15	5	3.3	1.7	1.4	1.0
)   エポキシ主剤混   合比(wt%)	32.4	38.0	42.0	43.7	46.6	48.3	50.0
エポキシ硬化剤 混合比(wt%)	10.8	12.7	14.0	14.6	15.5	16.1	16.7
水酸化マグネシ ウム混合比(wt% )	55.4	48.0	42.6	40.3	36.5	34.2	32.0
炭化ホウ素混合 比(wt%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
混合粘度(Pa・s)	26	27	29	28	27	27	26
重量残存率(wt%)	77	78	79	81	80	78	75
連続ボイド	有	*1	なし	なし	*2	有	有

20

10

- \*1 約50%の確率で連続ボイドを生じる。
- \*2 約30%の確率で連続ボイドを生じる。

#### [0057]

表4に示すように実施例4~実施例7において、重量残存率50%以上で、かつ、中性子 遮蔽体の表層を除いて、連続するボイドが生成されにくい傾向が認められた。ここで、重 量残存率とは、100(%)-重量減少率(%)で表された数値である。

#### [0058]

(実験例5)カーボン粉末の添加

30

[0059]

【表 5】

試験番号	実施						
	例8	例 9	例10	例11	例12	例13	例14
水酸化マグネシ	15	15	15	15	15	15	15
ウム粒径(μm			i				
)							
カーボン粉末混	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
合比(wt%)							
エポキシ主剤混	32.7	32.7	32.7	32.7	32.6	32.6	32.5
合比(wt%)							:
エポキシ硬化剤	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
混合比(wt%)							
水酸化マグネシ	46.0	46.0	46.0	45.9	45.9	45.8	45.7
ウム混合比(wt%							
)							
N i 粉混合比(w	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
t%)							
炭化ホウ素混合	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
比(wt%)							
混合粘度(Pa・s)	29	29	29	30	32	40	86
					!		
重量残存率(wt%	78	79	81	82	82	81	82
)					Ĺ		
連続ボイド	有	*1	*2	なし	なし	なし	なし
ボイド率(面積	14	10	5	1	<1	<1	<1
%)				!			

\*1 連続ボイドの出現確率が50%以上100%未満。

\*2 連続ボイドの出現確率が0%以上50%未満。

### [0060]

(実験例6)水酸化マグネシウム粉末の粒径とカーボン粉末の添加

実験例 4 と同様の試験方法にて、水酸化マグネシウム粉末とカーボン粉末添加の効果を確認した。カーボン粉末はシグマアルドリッチジャパン社製カーボンブラック(型番 0 5 - 1 5 3 0 - 5 )を使用した。また、密度増加剤として使用した N i 粉は、山石金属製のものを川いた。その結果、表 6 に示すように 1 . 5  $\sim$  1 5  $\mu$  mの粒径を有する水酸化マグネシウム粉末とカーボン粉末の 2 つを組み合わせることによる相乗効果により、ボイドが発生しにくいという傾向が認められた。断面の観察を行なったところ、耐火後、水酸化マグネシウム粉末とカーボン粉末の相乗効果により、最も緻密な構造を保っていたのは、実施例 1 8 の水酸化マグネシウム粉末の粒径が 3 . 3  $\mu$  mの場合であった。

[0061]

【表 6】

10

20

30

試験番号	実施 例15	実施 例16	実施 例17	実施 例18	実施 例19	実施 例20	実施 例21
水酸化マグネシ	50	15	5	3.3	1.7	1.4	1.0
ウム粒径(μm				:			
)							
カーボン粉末混	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合比(wt%)							
エポキシ主剤混	25.9	32.7	37.0	38.6	41.2	42.6	44.6
合比(wt%)							
エポキシ硬化剤	8.6	10.9	12.3	12.9	13.7	14.2	14.9
混合比(wt%)							
水酸化マグネシ	55.0	45.9	40.2	38.1	34.6	32.7	30.0
ウム混合比(wt%							
)				Į.			
N i 粉混合比(w	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
t%)	:						
炭化ホウ素混合	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
比(wt%)							
混合粘度(Pa·s)	27	28	30	29	28	28	27
重量残存率(wt%	77	78	79	82	82	78	76
)							
連続ボイド	有	なし	なし	なし	有	有	有

10

20

#### [0062]

### 【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の中性子遮蔽体用組成物は、中性子および y 線を遮蔽するのに好適であり、また耐火性にも優れている。さらに耐火材として水酸化マグネシウム粉末を選択し、その粒径を調整することにより作業性を向上させることができる。さらにカーボン粉末を添加することにより、より中性子遮蔽能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐火試験容器を示した図である。

【符号の説明】

1・・・耐火試験用レジンサンプル

2 • • • 耐火試験容器

【図1】

